



Best Available Copy





Process for electrochemical preparation of organic compounds using solid polymer electrolyte technology at temperatures near the boiling point of the electrolyzed solution

Patent number: EP0965658
Publication date: 1999-12-22
Inventor: PUETTER HERMANN DR (DE); STECKHAN
EBERHARD PROF DR (DE); KROENER LARS (DE);
JOERISSEN JAKOB DR (DE); HOORMANN DIRK (DE);
MERK CLAUDIA DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C25B3/02
- european: C25B3/02
Application number: EP19990111276 19990610
Priority number(s): DE19981027325 19980619

Also published as:

 JP2000034589 (A)
 DE19827325 (A1)

Cited documents:

 EP0436055
 US4462876
 XP002115510
 XP002115511

Report a data error here

Abstract of EP0965658

The electrochemical reaction of organic substrates is carried out in a cell with a solid electrolyte (ion exchange membrane) in direct contact with cathode and anode, using an electrolysis liquid comprising an organic solution which is essentially free from conductive salts and operating at the b.pt. of this liquid or at up to 5 degrees C below the b.pt.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 965 658 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.12.1999 Patentblatt 1999/51

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 3/02**

(21) Anmeldenummer: 99111276.4

(22) Anmeldetag: 10.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.06.1998 DE 19827325

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pütter, Hermann, Dr.**
67433 Neustadt (DE)
• **Steckhan, Eberhard Prof. Dr.**
53340 Meckenheim (DE)
• **Kröner, Lars**
53225 Bonn (DE)
• **Jörissen, Jakob, Dr.**
44227 Dortmund (DE)
• **Hoormann, Dirk**
44141 Dortmund (DE)
• **Merk, Claudia, Dr.**
67117 Limburgerhof (DE)

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung organischer Verbindungen unter Anwendung der Solid-Polymer-Elektrolyte-Technologie in einer Elektrolyseflüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes**

(57) Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung organischer Substrate in einer Elektrolysezelle, die aufgebaut ist aus

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer oder mehreren übereinander liegenden Schichten einer Ionenaustauschermembran besteht und
- einer Kathode und einer Anode, die mit dem Festkörperelektrolyten in direkten Kontakt stehen,

unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitsalz-freie organische Lösung handelt, wobei man die Elektrolysezelle bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb ihres Siedepunktes betreibt.

EP 0 965 658 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation oder Reduktion organischer Substrate, wobei man diese Umsetzungen in einer Elektrolysezelle durchführt, die aufgebaut ist aus

5

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer oder mehreren übereinander liegenden Schichten einer Ionenaustauschermembran besteht,
- einer Kathode und einer Anode, die mit dem Festkörperelektrolyten in direkten Kontakt stehen,

10 unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitsalz-freie organische Lösung handelt, wobei man die Elektrolysezelle bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb ihres Siedepunktes betreibt.

[0002] Es ist allgemein bekannt, die Solid-Polymer-Electrolyte Technology (SPE-Technologie) (vgl. "Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4) für die elektro-organische Synthese verschiedenartiger organischer Verbindungen einzusetzen. Bei dieser Technologie wirkt eine Ionenaustauscher-Membran als Festkörperelektrolyten, so daß elektrolytische Zellen auch ohne leitfähige Flüssigkeiten arbeiten können. Dieses Prinzip ermöglicht elektro-organische Synthesen an für die Substrate durchlässigen Elektroden ohne Zusatz von Leitelektrolyten. Konkret wird z.B. die Methoxylierung von Furan mit Methanol beschrieben (loc. cit. Kapitel 4.3.3). Beim Einsatz einer weitgehend wasserfreien Lösung von Methanol und Furan als Elektrolyseflüssigkeit wurde jedoch festgestellt, daß große Zellspannungen erforderlich sind.

[0003] Dieses Verfahren ist im Vergleich zu konventionellen Elektrolysetechniken vorteilhaft, weil sich mit ihm besonders hohe Ausbeuten erzielen lassen und sich eine aufwendige Aufarbeitung erübrigt, da auf die Mitverwendung von Leitelektrolyten verzichtet werden kann.

25 [0004] Die Anwendung dieser Technologie wird jedoch noch dadurch wesentlich eingeschränkt, daß derartige Elektrolysezellen nicht über einen längeren Zeitraum hinweg kontinuierlich betrieben werden können. Um die Stromdichte und damit die Raum-Zeit-Ausbeute konstant zu halten, muß die Zellspannung immer weiter erhöht werden. Eine relativ niedrige Zellspannung ist nicht nur erwünscht, weil dies niedrige Energiekosten bedeutet, die Erhöhung der Zellspannung ist zudem nur bis zu einem bestimmten Grenzwert möglich, ohne Gefahr zu laufen, den Festkörperelektrolyten irreversibel zu schädigen. Beim Erreichen dieses Grenzwertes muß deshalb die Reaktion unterbrochen werden und der Festkörperelektrolyt der Zelle entnommen und aufgearbeitet oder durch einen frischen ersetzt werden.

[0005] Es bestand deshalb die Aufgabe, die nach der Solid-Polymer-Electrolyte-Technologie arbeitenden Elektrolyseverfahren im Hinblick auf eine höhere Wirtschaftlichkeit zu verbessern. Insbesondere soll ein Verfahren bereitgestellt werden, bei dem die Stromdichte über einen längeren Zeitraum hinweg konstant gehalten werden kann, ohne daß dies zu einer Erhöhung der Zellspannung führt.

35 [0006] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich grundsätzlich für die elektrochemische Oxidation oder Reduktion aller Verbindungen, für die die SPE-Technologie in Betracht kommt, wobei die anodischen Oxidationen bevorzugt sind.

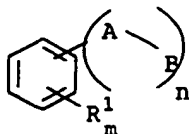
40 [0008] Solche Umsetzungen sind beispielsweise

- die anodische Methoxylierung von Toluolderivaten
- die anodische Methoxylierung von gegebenenfalls N-alkylierten C₃- bis C₁₀-Carbonsäureamiden
- die anodische Methoxylierung von Ethern
- 45 - die anodische Dimerisierung von substituierten Benzolen, substituierten Toluolen und substituierten oder unsubstituierten Naphthalinen
- die Oxidation von aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren
- die Oxidation von aliphatischen oder alicyclischen Ethern zu Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren

50 [0009] Besonders eignet sich das Verfahren zur Herstellung von methoxylierten Benzyl-, Benzal- und Benzoylverbindungen der allgemeinen Formel (I)

55

5



I

mit folgender Bedeutung für R^1 , A, B, m und n:

10

R^1 : unabhängig voneinander Wasserstoff, C_2 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy oder Halogen

A: unabhängig voneinander Methylen, Carbonyl oder $-CH(OCH_3)-$

B: unabhängig voneinander H oder $O-CH_3$

m: eine Zahl von 0 bis 3

15

n: eine Zahl von 1 bis 3

wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Oxidationszahl von 1 bis 9, bevorzugt von 1 bis 5 aufweisen und sich die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formel I additiv aus den Oxidationszahlen der Gruppen A und B, die dabei entsprechend ihrer Anzahl in der Formel (I) berücksichtigt werden, zusammensetzen, mit der Maßgabe, daß

20

A = Methylen die Oxidationszahl 0,

A = $-CH(OCH_3)-$ Oxidationszahl 1

A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,

B = H die Oxidationszahl 0

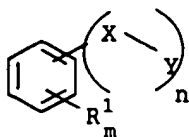
25

B = $-OCH_3$ die Oxidationszahl 1

hat,

durch elektrochemische Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel II

30



II

35

in der

40

- die Gruppen R^1 , m und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben,

- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen A in Formel I haben

- die Gruppen Y die gleiche Bedeutung wie die Gruppen B in Formel I haben

- die Gruppen X und Y jedoch im Unterschied zu den Gruppen A und B der Formel (I) so ausgewählt sind, daß die Oxidationszahl der Verbindungen der Formel (II) wenigstens um 1 niedriger ist als die der Verbindungen der Formel (I), wobei die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formeln (II) und Gruppen A und B analog zu denen Verbindungen der Formeln (I) und Gruppen X und Y berechnet werden.

45

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Oxidationszahlen von 1 bis 9, bevorzugt von 1 bis 5. Bei der Berechnung der Oxidationszahlen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden die Oxidationszahlen jeder Gruppe A und jeder Gruppe B, die die Verbindungen enthalten, aufaddiert. Dabei wird, je nach dem für welche chemische Struktur die Gruppen A und B stehen, diesen Gruppen ein unterschiedlicher Zahlenwert zugeordnet.

55

A = Methylen die Oxidationszahl 0,

A = $-CH(OCH_3)-$ die Oxidationszahl 1

A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,

B = H die Oxidationszahl 0

B = $-OCH_3$ die Oxidationszahl 1

[0011] Nach diesem Berechnungsverfahren hätte also beispielsweise Benzaldehyddimethylacetal die Oxidationszahl 2, da es eine Gruppe A, welcher die Oxidationszahl 1 zugeordnet ist ($-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$) und eine Gruppe B, welcher ebenfalls die Oxidationszahl 1 zugeordnet ist ($-\text{OCH}_3$), enthält. Ein aromatischer Kern, der 2 Formylgruppen in Form ihres Methylacetals trägt, hat entsprechend die Oxidationszahl 4.

- 5 [0012] Besonders einfach lassen sich solche Verbindungen der Formel (I) herstellen, bei denen R^1 für Wasserstoff oder Methoxy und die Gruppe -A-B gemeinsam für das Dimethylacetal der Formylgruppe steht. Besonders bevorzugt sind dabei solche Verbindungen, bei denen $n = 1$ ist und die Gruppe -A-B in para-Position zu einer Methoxygruppe steht. Bei solchen Verbindungen, bei denen $n = 2$ ist, stehen diese beiden Gruppen bevorzugt in para-Position und die R^1 bedeutet Wasserstoff. Bei solchen Verbindungen, bei denen $n = 3$ ist, stehen die Gruppen -A-B in der 1, 3 und 5-Position am aromatischen Kern und R^1 bedeutet Wasserstoff.

[0013] Im allgemeinen geht man dabei von Verbindungen aus, in denen die Gruppe -X-Y für Methyl steht, die Oxidationszahl also 0 beträgt.

- [0014] Es ist jedoch gleichfalls möglich, von solchen Verbindungen der Formel (I) auszugehen, in denen die Oxidationszahl höher als 0 ist, insbesondere von Methyl-benzylether und den entsprechenden Derivaten. Auf diese Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich zur Herstellung von Verbindungen mit relativ hohen Oxidationszahlen genutzt werden.

- [0015] Im allgemeinen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Stoffmischungen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen gebildet. Falls in solchen Fällen Produkte der Formel (I) mit einer relativ niedrigen Oxidationszahl nicht gewünscht werden, ist es möglich, diese von den mit der höheren Oxidationszahl durch konventionelle Methoden abzutrennen, und die ersteren erneut nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der gewünschten Produkte einzusetzen. Beispielsweise ist es möglich, aus p-Methoxytoluol (Oxidationszahl 0) eine Mischung zu erzeugen, die neben dem hauptsächlich gewünschten Anisaldehyd-Dimethylacetal (Oxidationszahl 2) noch p-Methoxybenzylmethylether (Oxidationszahl 1) enthält. Nach Trennung der beiden Produkte kann man den p-Methoxybenzylmethylether als Ausgangsverbindung erneut der Elektrolysezelle zuführen.

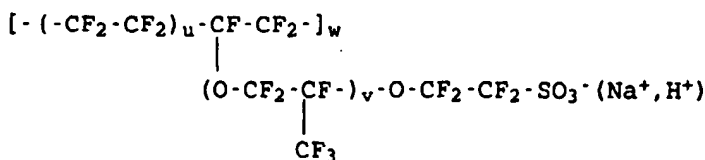
- 25 [0016] Weiterhin eignet sich das Verfahren insbesondere zur elektrochemischen Methoxylierung von Methin-, Methylen- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die in α -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether) unter Bildung von Verbindungen, bei denen mindestens ein H-Atom der Methin-, Methylen- oder Methylgruppen der Ausgangsether durch eine Methoxygruppe substituiert ist.

- 30 [0017] Als Ausgangsether eignen sich besonders 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran (THF), Tetrahydropyran oder 1,4-Dioxan.

[0018] Elektrolysezellen, die mit einem Solid-Polymer-Elektrolyte (SPE) arbeiten, sind allgemein bekannt (vgl. "Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörisen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4).

- 35 [0019] Als Ionenaustauschermembranen eignen sich besonders zu Folien verarbeitete Polymere wie Polyethylen, Polyacrylate, Polysulfon und perfluorierte Polymere mit negativ geladenen Gruppen wie Carboxylat- und Sulfonatgruppen (Kationenaustauschermembranen) oder positiv geladenen Gruppen wie mit protonierten oder quaternierten Aminogruppen (Anionenaustauschermembranen).

- 40 [0020] Geeignete Kationenaustauscherpolymere sind beispielsweise perfluorierte anionische Polymere, bevorzugt solche der allgemeinen Formel (III)



$$\begin{array}{l} u = 5 \text{ bis } 13,5 \\ w = 500 \text{ bis } 1500 \\ v = 1,2 \text{ oder } 3 \end{array}$$

55 [0021] Solche Folien sind handelsüblich und beispielsweise unter den Handelsnamen Nafion[®], (Fa. E.I. Du Pont de Nemours and Company) und Gore Select[®] (Fa. W.L. Gore & Associates, Inc.) erhältlich.

[0022] Es hat sich teilweise als vorteilhaft herausgestellt, den Festkörperelektrolyten in Form eines mit einem gege-

benfalls N-alkylierten C₁- bis C₁₅-Carbonsäureamid gequollenen Gels einzusetzen, das erhältlich ist, indem man die Kationenaustauschermembran in dem Carbonsäureamid solange quellen läßt, bis das entstandene Gel das 1,2 bis 10 fache Gewicht der eingesetzten Kationenaustauschermembran aufweist. Die Gewichtszunahme läßt sich ermitteln, indem man die Membran vor der Quellung wiegt, unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Quellmedium durch

5 Abtupfen mit einem saugfähigen Vlies von der es benetzenden Flüssigkeit befreit und direkt danach eine Differenzwägung durchführt.

[0023] Besonders vorteilhaft führt man die Quellung mit N,N-Dimethylformamid durch. Die Quellung wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 50 bis 120°C durchgeführt.

[0024] Bei dem Festkörperelektrolyten kann es sich um eine einzige Kationenaustauschermembran oder um eine

10 Schicht aus mehreren, bevorzugt 2 bis 10 Membranen übereinander handeln. Der Festkörperelektrolyt weist günstigerweise eine Dicke von 0,025 bis 0,2 mm auf.

[0025] Als Anoden- oder Kathodenmaterialien, mit denen bevorzugt die gesamte Fläche des Festkörperelektrolyten in Kontakt steht, kommen poröse, elektrisch leitfähige Materialien, insbesondere Graphitfilzplatten, Kohlefilzplatten, oder textile Materialien, die an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt sind, in Betracht.

15 [0026] Die Elektrolyseflüssigkeit, die mit der Elektrode in Kontakt steht, stellt im allgemeinen eine Lösung aus den Substraten, ggf. den Umsetzungsprodukten der Substrate und einem Lösungsmittel dar. Falls die Substrate bei den definitionsgemäßen Betriebstemperaturen der Elektrolysezellen, flüssig sind, kann auf die Mitverwendung von Lösungsmitteln verzichtet werden.

[0027] Als Lösungsmittel sind inerte organische Lösungsmittel sowie Wasser geeignet. Derartige organische

20 Lösungsmittel, die unter den Verfahrensbedingungen praktisch keine Reaktion eingehen sind beispielsweise ggf. N-alkylierte Carbonsäureamide mit 1 bis 15 C-Atomen wie Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamide, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon sowie Benzamid, N-alkylierte Harnstoffe mit 3 bis 15 C-Atomen wie N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, Ether, Acetonitril, Benzonitril, Sulfolan, und Ester wie Essigsäuremethylester. Im allgemeinen beträgt der Anteil von Wasser in der Elektrolyseflüssigkeit nicht mehr als 10, bevorzugt 2 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 Gew.-%.

[0028] Die Elektrolyseflüssigkeit enthält im wesentlichen keine der ansonsten in konventionellen Zellen eingesetzten Leitelektrolyte wie Säuren, Laugen oder Leitelektrolyte, d.h., daß sie im allgemeinen weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 1, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.% dieser Leitelektrolyte enthält.

[0029] Als Elektrolyseflüssigkeit bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eignet sich vor

30 allem organische Lösung, enthaltend

- 10 bis 90 Gew.-% Methanol,

35 - 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolyseflüssigkeit, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-%

- 1 bis 50 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und

40

- 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittels.

[0030] Die Methoxylierung von THF wird zweckmäßigerweise in Substanz durchgeführt, d.h. die Elektrolyselösung enthält im wesentlichen nur THF und Methanol.

45 [0031] Die Temperatur der Elektrolyseflüssigkeit liegt am Siedepunkt oder bis 5, bevorzugt bis 2°C unterhalb des Siedepunktes.

[0032] Einen besonders günstigen Effekt erzielt man, wenn die Elektrolyseflüssigkeit in der Zelle gleichmäßig siedet. Dazu wird die Temperatur in der Zelle bevorzugt soweit in die Nähe des Siedepunktes angehoben, daß das Reaktionsgemisch durch die Wärmeentwicklung bei der Reaktion erst an der Membranoberfläche zum Sieden kommt. Dabei ist

50 zwar eine gewisse Gasblasenentwicklung durchaus erwünscht, jedoch muß ein heftiges Sieden mit starker Gasblasenentwicklung vermieden werden. Die Flüssigkeit sollte insbesondere nicht so stark sieden, daß mehr als 5 % der Elektrolysezelle von Gasblasen verdrängt werden, da sonst der Stofftransport zur Membran nicht mehr gewährleistet ist und die Membran zerstört wird. Dieser Effekt ist mit einem plötzlichen Spannungsanstieg verbunden. Eine hierdurch hervorgerufene Zerstörung der Membran läßt sich zuverlässig verhindern, indem durch eine automatische Spannungsüberwachung bei einer zu hohen Spannung der elektrische Strom durch die Zelle abgeschaltet wird.

55 [0033] Zweckmäßigerweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß die Elektrolyseflüssigkeit die Anode parallel zur Grenzfläche Festkörperelektrolyt/Anode bevorzugt kontinuierlich durchströmt. Geeignet sind Strömungsgeschwindigkeiten der Elektrolyseflüssigkeit relativ zur Anode von 1 bis 10 cm/s.

[0034] Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 0,1 bis 40, bevorzugt 1 bis 10 A/dm². Die Spannungen, die erforderlich sind, diese Stromdichten zu erreichen, betragen im allgemeinen 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 Volt. Bei höheren Spannungen besteht die Gefahr der irreversiblen Schädigung des Festkörperelektrolyten.

5 [0035] Meistens werden bei der erfindungsgemäßen elektrochemischen Oxidation organischer Substrate an der Gegenelektrode (Kathode) üblicherweise Protonen zu Wasserstoff reduziert.

[0036] Die Zellen, in denen sich das Verfahren ausüben läßt, sind bekannt und beispielsweise in loc. cit, Kapitel 4.2 sowie in der DE-A-19533773 beschrieben.

[0037] Für die Ausübung des Verfahrens im industriellen Maßstab eignen sich insbesondere die in der DE-A-19533773 beschriebenen seriell geschalteten Plattenstapelzellen.

10 [0038] Diese Plattenstapelzellen sind aus miteinander in Kontakt stehenden, parallel zueinander ausgerichteten Schichten aufgebaut, wobei sich die Schichten aus dem porösen, elektrisch leitfähigen Materials und die aus dem Festkörperelektrolyten abwechseln. Der grundsätzliche Aufbau von Plattenstapelzellen ist beispielsweise aus "Experiences with an Undivided Cell", Franz Wenisch et al., AIChE Symposium Series No 185, Vol. 75, Seiten 14 bis 18 bekannt.

15 Experimenteller Teil

[0039] Tabelle 1 gibt die Bedingungen wieder, unter denen Beispiele und Vergleichsbeispiele durchgeführt wurden.

Zum Versuch A

20 [0040] Der Versuch gliedert sich in einen Teil 1, der den Stand der Technik repräsentiert (Laufzeit bis 650h) und einen sich anschließenden Teil 2, der erfindungsgemäß durchgeführt wurde (Laufzeit bis 650h). In Teil 1, beim Betrieb der elektrochemischen Zelle mit 50 °C, ist ein langsamer, aber stetiger Anstieg der Zellspannung erkennbar, der bei 650 Stunden Betriebsdauer (27 Tage) zu einer Zellspannung von über 16 Volt führte. Bei vergleichbaren vorangehenden
25 Versuchen trat unter derartigen Bedingungen einige Zeit nach der genannten Betriebsdauer eine Zerstörung der Membran auf.

[0041] Entsprechend der vorliegenden Erfindung wurde bei 650 Stunden Betriebszeit die Temperatur bis zur Siedetemperatur der Flüssigkeit in der Zelle erhöht (in diesem Beispiel 68°C, siehe Abb.1). Die Zellspannung sank dadurch sofort um etwa 5 Volt ab. Der entscheidende Vorteil für die technische Anwendung ist vor allem, daß die Zellspannung
30 keine steigende Tendenz mehr aufwies.

Zu Versuch B

35 [0042] Die Abb. 2 zeigt die Anwendung der vorliegenden Erfindung, d.h. den Betrieb der SPE-Zellen mit siedendem Zellinhalt, an acht Beispielen (Versuchsteile B1 bis B8) mit wechselnden Betriebsbedingungen hinsichtlich der Konzentrationen und der Stromdichte (siehe Tabelle 1). Bei den moderaten Bedingungen zu Beginn der Laufzeit (1 und 2) ließ sich ein Spannungsanstieg vollständig vermeiden. Bei 500 A/m² Stromdichte (3 und 6), einem für elektroorganische Synthesen relativ hohen Wert, ergaben sich zunächst erheblich höhere Werte der Zellspannung, jedoch mit deutlich abnehmender Tendenz. Nach 180 Stunden Laufzeit konnte auf einem erhöhten Niveau der Zellspannung ein stabiler
40 Betrieb erreicht werden, obwohl durch die zwischenzeitlich hohe Stromdichte (3 und 6) eine Schädigung der Zellkomponenten nicht ausgeschlossen werden kann. Die Bedingungen des Beispiels 8 lieferten ein besonders vorteilhaftes Ergebnis mit einer akzeptabel hohen und vor allem stabilen Zellspannung und einer günstigen Stromausbeute der Produkte: die Stromausbeute des hauptsächlich gewünschten 2-fach methoxylierten Produktes lag hoch, das in mäßigem Umfang gebildete 1-fach methoxylierte Produkt kann, falls es nicht gewünscht wird, nach Abtrennung vom Hauptprodukt zurückgeführt und weiter umgesetzt werden.
45

50

55

Tabelle 1: Betriebsbedingungen der Beispiele in den Abbildungen 1 und 2

Tabelle 1: Betriebsbedingungen der Beispiele in den Abbildungen 1 und 2													
Ionenaustauscher-Membran		Kationenaustauscher-Membran (Nalton® 117)											
Elektrodenmaterial		Graphitfili (Sigrathern®)											
aktive Membranfläche		20 cm ²											
		Versuch A				Versuch B							
		1 (< 650 h)	2 (> 650 h)	1	2	3	4	5	6	7	8		
Zellzulauf (Anodenkammer)		entspricht dem elektro-osmotischen Stofftransport											
Konzentrationen im Zellzulauf [mol-%]:													
p-Methoxytoluol	1,9	1,9	2,1	2,2	2,6	2,5	3,6	3,6	3,8	2,4	4,5		
N,N-Dimethylformamid	10,3	10,3	11,6	8,4	10,0	14,1	17,4	18,0	13,4	14,3			
Methanol	87,8	87,8	86,3	89,4	87,4	83,4	79,0	78,4	84,2	81,2			
Stromdichte [A/m ²]	300	300	350	200	500	350	200	500	350	350			
Temperatur [°C]	50	68	67,3	66,8	64,0	66,8	68,8	64,5	65,5	65,8			
Stromausbeuten der analysierten Produkte (% des Zellstroms):													
p-Methoxybenzylmethylether 1-fach methoxyliertes Produkt			1,9	1,4	1,6	2,0	8,2	6,3	2,5	7,4			
Anisaldehyd-Dimethylacetal			57,2	39,8	55,5	60,4	57,8	69,8	52,4	66,9			
2-fach methoxyliertes Produkt													
p-Methoxybenzoesäure-Methylester, hydrolysiertes			24,0	17,2	24,9	27,7	2,2	2,0	19,7	2,0			
3-fach methoxyliertes Produkt													

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung organischer Substrate in einer Elektrolysezelle, die aufgebaut ist aus

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer oder mehreren übereinander liegenden Schichten einer Ionenaustauschermembran besteht und
- einer Kathode und einer Anode, die mit dem Festkörperelektrolyten in direkten Kontakt stehen,

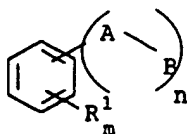
unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitsalz-freie organische Lösung handelt, wobei man die Elektrolysezelle bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb ihres Siedepunktes betreibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Umsetzungen um

- die anodische Methoxylierung von Toluolderivaten
- die anodische Methoxylierung von gegebenenfalls N-alkylierten C₃- bis C₁₀-Carbonsäureamiden
- die anodische Methoxylierung von Ethern
- die anodische Dimerisierung von substituierten Benzolen, substituierten Toluolen und substituierten oder unsubstituierten Naphthalinen
- die Oxidation von aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren oder
- die Oxidation von aliphatischen oder alicyclischen Ethern zu Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren

handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



I

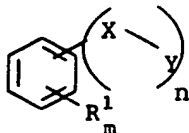
mit folgender Bedeutung für R¹, A, B, m und n:

- R¹: unabhängig voneinander Wasserstoff, C₂- bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy oder Halogen
- A: unabhängig voneinander Methylen, Carbonyl oder -CH(OCH₃)-
- B: unabhängig voneinander H oder O-CH₃
- m: eine Zahl von 0 bis 3
- n: eine Zahl von 1 bis 3

wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Oxidationszahl von 1 bis 5 aufweisen und sich die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formel I additiv aus den Oxidationszahlen der Gruppen A und B, die dabei entsprechend ihrer Anzahl in der Formel (I) berücksichtigt werden, zusammensetzen, mit der Maßgabe, daß

- A = Methylen die Oxidationszahl 0,
 - A = -CH(OCH₃)- die Oxidationszahl 1
 - A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,
 - B = H die Oxidationszahl 0
 - B = -OCH₃ die Oxidationszahl 1
- hat,

durch elektrochemische Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

in der

- die Gruppen R^1 , m und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben,
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen A in Formel I haben
- die Gruppen Y die gleiche Bedeutung wie die Gruppen B in Formel I haben
- die Gruppen X und Y jedoch im Unterschied zu den Gruppen A und B der Formel (I) so ausgewählt sind, daß die Oxidationszahl der Verbindungen der Formel (II) wenigstens um 1 niedriger ist als die der Verbindungen der Formel (I), wobei die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formeln (II) und Gruppen X und Y analog zu denen Verbindungen der Formeln (I) und Gruppen A und B berechnet werden,

herstellt, wobei man als Elektrolyseflüssigkeit eine im wesentlichen Leitelektrolyt-freie organische Lösung, enthaltend

- 10 bis 90 Gew.-% Methanol,
- 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolyseflüssigkeit, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt,
- 1 bis 50 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und
- 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittels einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Methin-, Methylen- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether, die in α -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen, elektrochemisch methoxyliert unter Bildung von Verbindungen, bei denen mindestens ein H-Atom der Methin-, Methylen- oder Methylgruppen der Ausgangsether durch eine Methoxygruppe substituiert ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschermembran in Form eines Gels vorliegt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ionenaustauschermembran perfluorierte anionische Polymere einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektroden Graphitfilzplatten, Kohlefilzplatten, oder textile Materialien, die an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt sind, einsetzt.

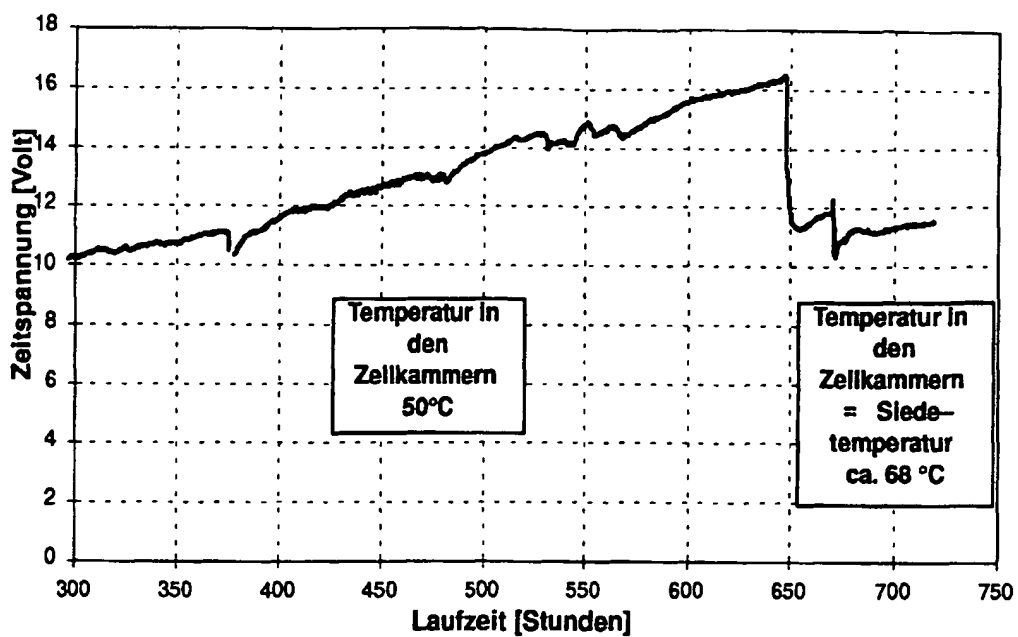


Abb. 1 Verlauf der Zellspannung bei der Methoxylierung von p-Methoxytoluol in Gegenwart von N,N-Dimethylformamid als Co-Solvens bei konstant 50°C bis 650 h und nach Erhöhung auf Siedetemperatur bei 650 h; Betriebsbedingungen siehe Tabelle 1

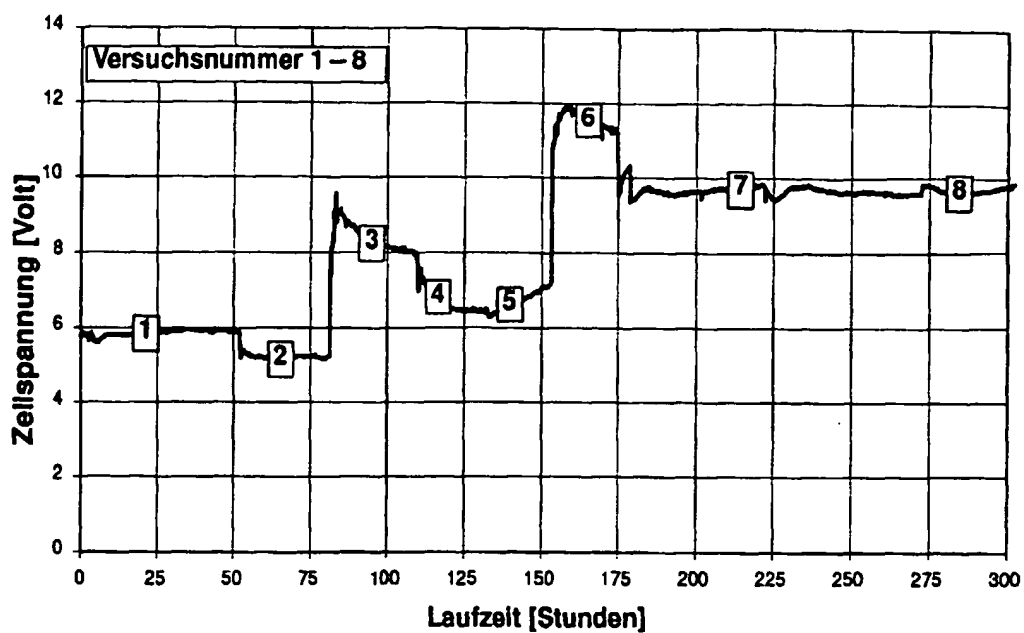


Abb. 2 Verlauf der Zellspannung bei der Methoxylierung von p-Methoxytoluol in Gegenwart von N,N-Dimethylformamid als Co-Solvens bei Siedetemperatur; unterschiedliche Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 1)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 1276

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 436 055 A (THE ELECTROSYNTHESIS COMPANY, INC) 10. Juli 1991 (1991-07-10) * Seite 7, Zeile 39 - Zeile 49 *	1	C25B3/02
A	JÖRISSEN J.: "Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes" ELECTROCHEMICA ACTA, Bd. 41, Nr. 4, 1996, Seiten 553-562, XP002115510	1,2,6,7	
A	US 4 462 876 A (NORMAN R. DE LUE) 31. Juli 1984 (1984-07-31) * Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 68 * * Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 4 * * Spalte 8; Anspruch 1 *	1,5	
A	R.S. GIRT K. SCOT: "Pretreatment of ion-exchange membranes for use in the solid polymer electrolyte reactor" 8. April 1998 (1998-04-08), INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, RUGBY UK XP002115511 * Seite 1 - Seite 7 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. September 1999	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschrittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 1276

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 436055	A	10-07-1991	CA	2006157 A	20-06-1991
US 4462876	A	31-07-1984	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**